

В. З. Абдрахимов¹, Е. С. Абдрахимова²

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЯГР-СПЕКТРОСКОПИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В КЕРАМИЧЕСКОМ КИРПИЧЕ НА ОСНОВЕ МЕЖСЛАНЦЕВОЙ ГЛИНЫ И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ БУРОГО УГЛЯ

¹ Самарский государственный экономический университет, Российская Федерация, 443090, Самара, ул. Советской Армии, 141

² Самарский Национальный исследовательский университет, Российская Федерация, 443086, Самара, Московское шоссе, 34

Установлено с помощью эффекта Мёссбауэра распределение ионов железа при обжиге керамического кирпича на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля, полученного без применения природных традиционных материалов. Выявлена корреляция между содержанием железа и показателями прочности и морозостойкости. Расчёт площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов, где преобладает окислительная среда, в основном представлены гематитом, а в центре (восстановительная среда) — магнетитом. Данный факт объясняется тем, что во внутренних частях керамических образцов протекают процессы, приводящие к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счёт восстановления оксидов железа оксидами углерода. Увеличение содержания Fe^{2+} в образцах приводит к раннему появлению жидкой фазы, способствующей протеканию реакций образования муллита и упрочнению структуры керамического материала. Библиогр. 25 назв. Ил. 2. Табл. 4.

Ключевые слова: метод ЯГР-спектроскопии, оксиды железа, межсланцевая глина, отходы углеобогащения, изоморфное замещение, муллит.

Для цитирования: Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Исследования методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в керамическом кирпиче на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 2. С. 215–223. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.207

V. Z. Abdrakhimov¹, E. S. Abdrakhimova²

STUDY BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF IRON OXIDES IN CERAMIC BRICK ON THE BASIS OF INTER-SHALE CLAY AND BROWN COAL TAILINGS

¹ Samara State University of Economics, 141, ul. Sovetskoi Armii, Samara, 443090, Russian Federation

² Samara National Research University, 34, Moskovskoe sh., Samara, 443086, Russian Federation

The distribution of iron ions during firing of ceramic bricks made of inter-shale clay and brown coal tailings was achieved by employing the Mössbauer effect without the use of traditional natural materials. It is revealed that in samples containing high amounts of iron oxide (8%) the strength and frost resistance is higher compared to the samples containing Fe_2O_3 is < 6%. Calculation of areas of doublets spectrum showed that ferrous compounds on the surface (under a predominantly oxidizing environment) of the studied samples are mostly represented by hematite, and in the center (recovery environment) — magnetite. Studies have shown that in the inner parts of the ceramic samples, the opposite processes occur — there is a tendency to decrease the content of hematite and increase in the amount of magnetite by reduction of iron oxides with oxides of carbon. The recovery of Fe^{2+} and the early formation of the liquid phase promotes the progress of the reaction of formation of mullite. Among these reactions is the formation of spinel (hercynite and mullite). Hematite and magnetite contribute to the emergence of solid solutions and the formation of molten phases in the early stages of firing, which initiates the formation of mullite.

With the emergence of solid solutions by partial substitution: Fe^{3+} , Al^{3+} mullite is formed with a different chemical composition, which contributes to strengthening the structure of the ceramic material. Refs 25. Figs 2. Tables 4.

Keywords: method of Mössbauer spectroscopy, iron oxides, inter-shale clay, waste coal, isomorphic substitution, mullite.

For citation: Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Study by Mössbauer spectroscopy of iron oxides in ceramic brick on the basis of inter-shale clay and brown coal tailings. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry*. 2017, vol. 4 (62), issue 2, pp. 215–223. DOI: 10.21638/11701/spbu04.2017.207

Введение. Спекание практически всех видов керамики (за исключением технической керамики) происходит с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры материала. Именно повышение реакционной способности жидкой фазы по отношению к тугоплавким кристаллическим составляющим позволяет интенсифицировать процесс спекания и уменьшить расход топлива.

Снижения температуры плавления и увеличения количества подвижной жидкой фазы можно достичь введением в состав керамической массы железосодержащих добавок. Оксиды железа (Fe_2O_3 и FeO) интенсифицируют растворение кварца в расплаве и повышают механическую прочность изделий [1]. В работе [2] было показано, что при восстановлении Fe_2O_3 до FeO молярная концентрация оксида железа увеличивается в два раза, что приводит к существенному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием газообразных продуктов реакции. Эти факторы оказывают существенное влияние на процесс формирования прочности и пористости керамики. В связи с этим целесообразно изучить структурные превращения соединений железа в керамических материалах с повышенным содержанием оксидов железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 5\%$) методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) по методике [3]. В соответствии с диаграммой равновесия железо образует с кислородом три стабильных оксида: Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 и FeO [4, 5].

Исследования проводились на керамическом кирпиче, для получения которого использовались отходы топливно-энергетического комплекса: межсланцевая глина и отходы обогащения бурого угля.

Топливо-электроэнергетический комплекс является одним из основных «загрязнителей» окружающей природной среды. Это выбросы в атмосферу (48% всех выбросов в атмосферу), сбросы сточных вод (36% всех сбросов), а также образование твёрдых отходов (30% всех твёрдых загрязнителей) [6, 7].

Из-за больших скоплений отходов топливно-энергетического комплекса по оценкам автора работы [8] антропогенная составляющая формирования качества поверхности вод уже соизмерима с природной составляющей, что представляет угрозу устойчивому водопользованию. Кроме того, около 70% золошлаковых материалов и отходов углеобогащения имеют повышенное содержание несгоревших остатков, что значительно сокращает потребность в топливе при обжиге керамических материалов [9–12]. Суммарное содержание подобных остатков, по мнению авторов работы [9], может в значительной степени удовлетворить потребность керамической промышленности в топливе для производства теплоизоляционных материалов, а минеральная часть отходов энергетики — до одной третьей части потребности в глинистом сырье, отощителях и плавнях. Одной из самых материалоемких отраслей народного хозяйства является производство керамических материалов, в которых отходы топливно-энергетического комплекса целесообразно использовать в качестве сырьевых материалов.

Задача настоящей работы: 1) получить керамический кирпич на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля без применения природного

традиционного сырья; 2) установить с помощью эффекта Мёссбауэра распределение ионов железа при обжиге керамического кирпича на основе отходов производств.

Методы исследования. Мёссбауэровские спектры снимались по стандартной методике [1–3]. Источником γ -излучения служили $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Изомерный сдвиг определяли относительно нитропрусида натрия. Скорость источника менялась в диапазоне от -8 до $+8$ мм/с. Фазовый состав исследуемых образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения при скорости вращения столика с образцом 1 град/мин.

Экспериментальная часть.

Сырьевые материалы. Для получения керамического кирпича в качестве глинистого компонента использовалась межсланцевая глина [13], которая образуется при добыче горючих сланцев на сланцеперерабатывающих заводах (на шахтах) и является отходом горючих сланцев. По числу пластичности она относится к высокопластичному глинистому сырью (число пластичности 27–32) с истинной плотностью $2,55\text{--}2,62$ г/см³. Содержание оксидов и элементный анализ межсланцевой глины представлены в табл. 1 и 2, а содержание фракций по размерам частиц — в табл. 3.

Таблица 1

Содержание оксидов в сырьевых материалах, мас. %

| Сырьевой материал | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | R ₂ O | A* |
|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|------------------|------|
| Межсланцевая глина | 45,8 | 13,8 | 5,6 | 11,8 | 2,3 | 3,4 | 17,3 |
| Отходы обогащения бурого угля | 41,82 | 19,92 | 9,03 | 4,28 | 1,4 | 3,15 | 21,4 |

A* — потери при прокаливании; R₂O = K₂O + Na₂O.

Таблица 2

Элементный анализ сырьевых материалов, мас. %

| Сырьевой материал | C | O | Na | Mg | Al + Ti | Si | S | K | Ca | Fe |
|-------------------------------|------|-------|------|------|-------------|-------|------|------|-------|------|
| Межсланцевая глина | 5,73 | 51,06 | 0,46 | 1,04 | 7,20 | 18,66 | 1,83 | 1,75 | 10,53 | 3,35 |
| Отходы обогащения бурого угля | 7,80 | 54,17 | 2,18 | 1,05 | 12,2 + 0,19 | 17,03 | 0,11 | — | 0,53 | 4,47 |

Таблица 3

Содержание фракций (%) по размерам частиц (мм) в сырьевых материалах

| Сырьевой материал | Содержание фракций (%), размер частиц в мм | | | | |
|-------------------------------|--|------------|------------|-------------|----------|
| | > 0,063 | 0,063–0,01 | 0,01–0,005 | 0,005–0,001 | < 0,0001 |
| Межсланцевая глина | 5 | 7 | 12 | 14 | 62 |
| Отходы обогащения бурого угля | 52,1 | 9,8 | 8,5 | 12,8 | 16,8 |

В качестве техногенного сырья (отходов производств) для получения керамического кирпича использовались отходы обогащения углистых аргиллитов Коркинского бурого угольного разреза [14, 15]. В Челябинской области около города Коркина находится самый глубокий в Европе и второй в мире угольный разрез. Сейчас его глубина достигает уже 500 м и продолжает увеличиваться. Отходы углеобогащения представлены в виде частиц аргиллита и угля и представляют собой полидисперсную композицию тёмно-серого цвета. Содержание оксидов и элементный анализ отходов обогащения бурого угля представлены в табл. 1 и 2, а содержание фракций по размерам частиц — в табл. 3.

Получение образцов. Сырьевые материалы высушивались до влажности не более 5%, затем измельчались до размеров зёрен менее 1,0 мм. Высушенные и измельчённые

сырьевые материалы тщательно перемешивали. Керамическую массу готовили пластическим способом при увлажнении шихты до 20–22%, из которой формовали кирпич. Сформованный кирпич-сырец высушивали до влажности не более 8%, а затем обжигали при 1000°C. Изотермическая выдержка при конечной температуре составляла 60 мин. Исследованию подвергались составы, мас. %, 1) межсланцевая глина — 100; 2) межсланцевая глина — 70, отходы обогащения бурого угля — 30. Состав № 2 относится к разработанным инновационным предложениям по снижению отрицательного воздействия токсичных отходов переработки на объекты окружающей среды, новизна которых подтверждена Патентом РФ [16].

Количество образующихся кристаллических железосодержащих фаз, фазовое и кристаллохимическое состояние ионов железа, их валентное и кристаллохимическое положение в структуре кирпича составов № 1 и 2, полученных в традиционных окислительных условиях обжига, определяли с помощью прецизионного и избирательно к железосодержащим фазам метода ядерной гамма-резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии (ЯГРС) (рис. 1, табл. 4), по аналогии с [17–19].

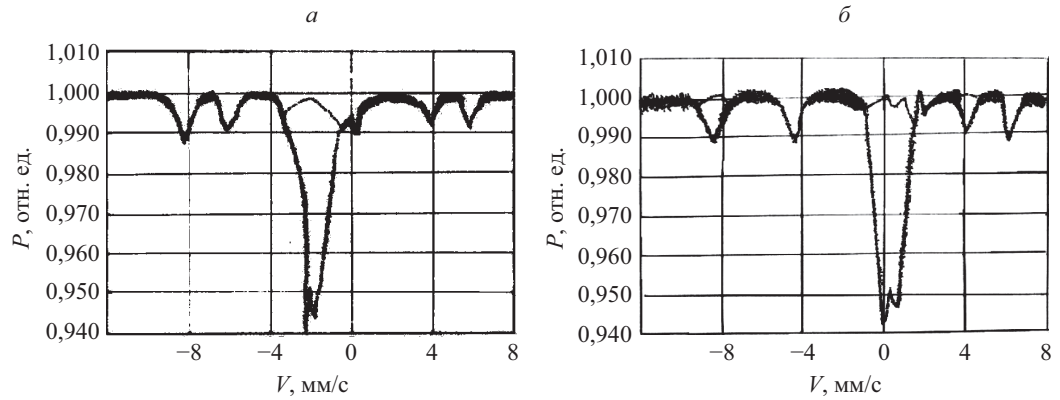


Рис. 1. ЯГРС-спектры образцов составов: а — № 1; б — № 2

Таблица 4

Параметры ЯГРС и показатели образцов

| № | Fe ₂ O ₃ , % | Спектр | Параметры ЯГРС, | | | | Позиция Fe ³⁺ | Доля Fe ³⁺ , % | Показатели | |
|---|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------|--------------------------|--|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| | | | мм/с | | | H _{эф.} , кЭ | | | Прочность, кг/см ² | Морозо- стойкость, циклы |
| | | | δ | ΔE _Q | Γ | | | | | |
| 1 | 5,6 | Секстет 1 | 0,375 | 0,214 | 0,704 | 485,4 | [Fe ³⁺ O ₆] | 28,85 | 14,5 | 54 |
| | | Дуплет 1 | 0,283 | 0,662 | 0,778 | | [Fe ³⁺ O ₄] | 38,97 | | |
| | | Дуплет 2 | 0,329 | 0,784 | 0,781 | | [Fe ³⁺ O ₆] | 6,84 | | |
| 2 | 18,31 | Секстет 1 | 0,372 | 0,222 | 0,551 | 502,2 | [Fe ³⁺ O ₆] | 61,68 | 19,7 | 107 |
| | | Дуплет 1 | 9,280 | 0,601 | 0,588 | | [Fe ³⁺ O ₄] ¹⁵ [Fe ³⁺ O ₆] | 72,32 | | |

Из приведённых спектров были определены параметры их компонентов: химический сдвиг δ, мм/с; квадрупольное расщепление ΔE_Q, мм/с; ширина линии спектра Γ, мм/с; напряжённость магнитного поля ΔH_{эф.}, кЭ, на основе которых идентифицированы:

кристаллографическая позиция ионов железа, его доля (%) и фазовое состояние в составе керамики. В работах [4, 9] было отмечено повышение прочности и морозостойкости (см. табл. 4) кирпичей, близких по составу к образцам № 2, по сравнению с кирпичами, близкими по составу к образцам № 1. Возможно, что одним из факторов, определяющих эти свойства, является содержание в составе № 2 оксида железа равна 8,31% по сравнению с составом № 1, где оно составляет всего 5,6% (табл. 4).

Фазовый состав керамических образцов № 1 и 2, установленный с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6, представлен на рис. 2.

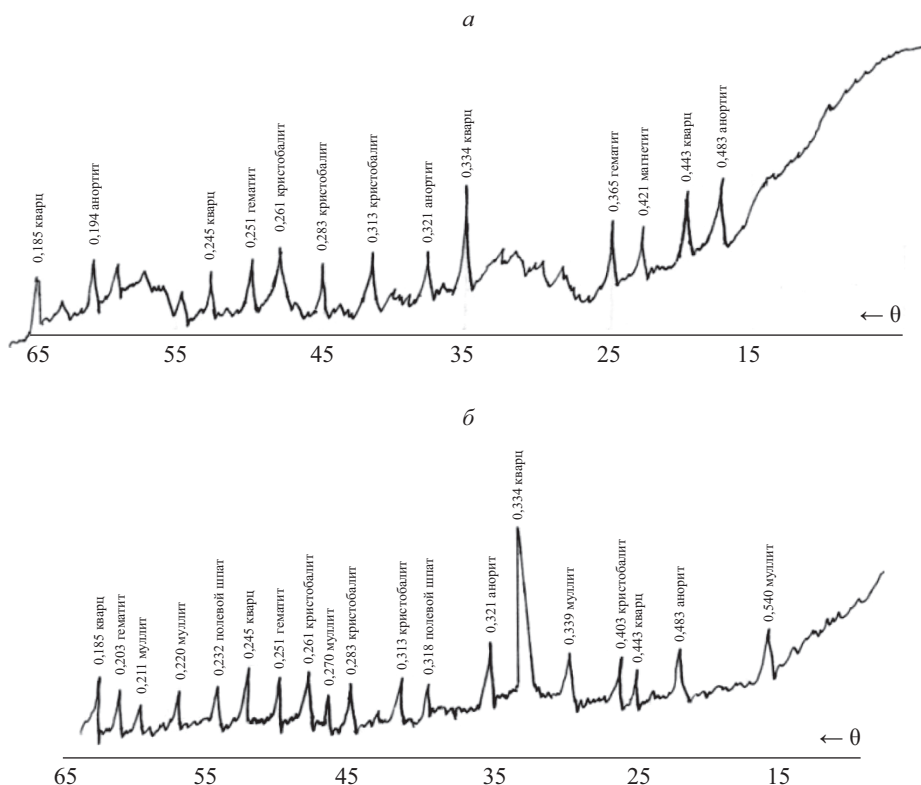
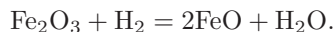


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: а — № 1; б — № 2

Обсуждение результатов. Мёссбауэровские спектры образцов составов № 1 и 2, обожжённых при 1000°C, показаны на рис. 1. Глубина резонансной линии, её расположение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура свидетельствуют о повышенном содержании Fe_2O_3 в исследуемых составах, особенно в составе № 2 (рис. 1, б). По значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мёссбауэровского спектра образцов состава № 2 состояния ионов железа в нём возможно отнести к Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре железистого соединения типа нонтронита [1, 2, 20, 21].

Обожжённые керамические образцы имеют зональность, поверхность образцов состава № 1 более светлая по отношению к внутренней части; поверхность образцов состава № 2 вишнёвого цвета, внутренняя часть — темнее. Расчёт площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов, где преобладает окислительная среда, в основном представлены гематитом, а в центре (восстановительная среда) — магнетитом.

В восстановительной среде с CO и H₂ происходит частичное восстановление Fe₂O₃ до FeO по реакциям



Авторы работы [22] считают, что рентгенофазовый анализ не даёт достоверной информации не только о кристаллохимическом состоянии ионов Fe³⁺ и Fe²⁺ в рентгеноаморфных фазах, но и о содержании кристаллических фаз при ограниченном количестве железа в образцах. Например, FeO, взаимодействуя с Fe₂O₃ и SiO₂, образует феррошпинель Fe²⁺Fe₂³⁺O₄ — магнетит (Fe₃O₄) и фаялит Fe₂²⁺SiO₄, не обнаруженный при рентгенофазовом анализе (рис. 2, б). Наличие в керамических образцах магнетита в комплексе с гематитом и фаялитом придаёт им тёмные цвета. Уменьшение относительной концентрации оставшегося в свободном состоянии α-Fe₂O₃ из-за образования новых железосодержащих фаз приводит к уменьшению количества каждой кристаллической фазы в отдельности, что делает невозможной их идентификацию методом рентгенофазового анализа.

В образце состава № 1 (секстет 1, дуплет 2) и № 2 (секстет 1, дуплет 1), по литературным данным [23, 24], валентные колебания связей Fe³⁺ в тетраэдрических единицах Fe³⁺O₄ находятся в диапазоне 550–650 см⁻¹, в октаэдрических единицах [Fe³⁺O₆] и в более сложных соединениях — в диапазоне 300–400 см⁻¹. Оставшаяся часть Fe³⁺ в образцах состава № 2 входит в структуру стекла в виде аниона [Fe³⁺O₄]⁵⁻ (дублет 1, табл. 4).

Во внутренних частях керамических образцов протекают противоположные процессы — наблюдается тенденция к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счёт восстановления оксидов железа оксидами углерода. Восстановительный процесс ведёт к увеличению содержания Fe²⁺, и, как следствие, к раннему появлению жидкой фазы, способствующей протеканию реакций образования муллита. К числу таких реакций относится образование шпинели (герцинита и муллита) [2].

Механизм кристаллизации муллита в керамических материалах включает две стадии: образование центров кристаллизации (зародышей) и рост кристаллов в них [2, 9, 23–25]. По-видимому, при обжиге кирпича с использованием в составах керамических масс железосодержащих отходов энергетики будет происходить гетерогенная кристаллизация муллита, что подтверждается работами [2, 9]. Наличие в образцах состава № 2 муллита и железосодержащего стекла, которое, по данным работ [2, 9], снижает пористость кирпича, способствует повышению прочности и морозостойкости (табл. 4).

Гематит и магнетит способствуют возникновению твёрдых растворов и образованию на ранних стадиях обжига жидкой фазы, которая инициирует образование муллита [13, 14, 23–25]. С возникновением твёрдых растворов, при частичном замещении: Fe³⁺ на Al³⁺, образуется муллит различного химического состава, что способствует упрочнению структуры керамического материала [23–25].

Выводы.

а) Получены керамические образцы на основе межсланцевой глины и отходов обогащения бурого угля без применения природного традиционного сырья;

б) расчёт площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов, где преобладает окислительная среда, в основном представлены гематитом, а в центре (восстановительная среда) — магнетитом;

в) показано, что обожжённые керамические образцы имеют зональность: поверхность образцов, содержащих Fe₂O₃ менее 6%, более светлая по отношению к внутренней

части; поверхность образцов, содержащих Fe_2O_3 более 8% — вишневого цвета, внутренняя часть — темнее;

г) исследования показали, что восстановительный процесс ведёт к увеличению содержания Fe^{2+} и раннему появлению жидкой фазы, способствующей протеканию реакций образования муллита.

Литература

1. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Структурные превращения соединений железа в глинистых материалах по данным мёссбауэровской спектроскопии // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 7. С. 1227–1232.
2. Сулейменов С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности. М.: Манускрипт, 1996. 284 с.
3. Малышев Т. В. Эффект Мёссбауэра в геохимии и космохимии // Стекло и керамика. 1980. № 11. С. 10–11.
4. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
5. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Классификация отходов топливно-энергетического комплекса с учётом химического состава, технологических свойств и по функциональной принадлежности в производстве керамических материалов // Экологические системы и приборы. 2016. № 6. С. 43–58.
6. Справочник инженера по охране окружающей среды (эколога). М.: Инфра-инженерия, 2005. 864 с.
7. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С., Абдрахимова И. Д. Исследование теплопроводности легко-весных материалов из отходов топливно-энергетической промышленности без применения природных традиционных материалов // Уголь. 2016. № 4. С. 72–75.
8. Беспалова К. В. Оценка экологического состояния, региональное нормирование и плата за загрязнение водных объектов // Вестн. Самарского гос. экон. ун-та. Специальный выпуск. 2014. С. 66–73.
9. Сайбулатов С. Ж., Сулейменов С. Т., Ралко А. В. Золотокерамические стеновые материалы. Наука: Алма-Ата, 1982. 292 с.
10. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Экологические, теоретические и практические аспекты использования кальцийсодержащего шлака от выплавки ферросплавов и межсланцевой глины в производстве керамических материалов // Экологические системы и приборы. 2013. № 7. С. 15–24.
11. Абдрахимов В. З. Производство керамических изделий на основе отходов энергетики и цветной металлургии. Усть-Каменогорск: Восточно-Казахстанский государственный технический университет. 1997. 289 с.
12. Володин В. С., Панчук В. В., Семёнов В. Г. Повышение разрешения и качества спектров в методе ядерного гамма-резонанса // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2009. Вып. 3. С. 150–153.
13. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Влияние отходов углеобогащения на пористость теплоизоляционных материалов на основе межсланцевой глины // Техника и технология силикатов. 2016. № 1. С. 24–30.
14. Абдрахимов В. З., Абдрахимова Е. С. Использование отходов углеобогащения в производстве теплоизоляционных материалов // Химия твёрдого топлива. 2012. № 2. С. 67–73.
15. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. К вопросу об экономической и экологической целесообразности использования отходов углеобогащения углистых аргиллитов в производстве теплоизоляционных материалов на основе межсланцевой глины // Экологические системы и приборы. 2014. № 1. С. 35–42.
16. Абдрахимов В. З., Хасаев Г. Р., Абдрахимова Е. С., Ларионов А. И., Власов А. Г., Балановская А. В. Керамическая композиция для изготовления кирпича. Патент №2555973 RU C1 C04B 33/135. Самарский гос. экон. ун-т. 2015.
17. Яценко Н. Д., Верёвкин К. А., Зубехин А. П. Исследования методом ЯГР-спектроскопии фазового и кристаллохимического состояния оксидов железа в керамическом кирпиче // Стекло и керамика. 2010. № 6. С. 13–15.
18. Яценко Н. Д., Яценко Е. А., Закарлюк С. Г. Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа // Стекло и керамика. 2016. № 9. С. 7–10.
19. Литвинов В. С., Каракишев С. Д., Овчинников В. В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: Металлургия, 1982. 284 с.

20. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов А. В., Абдрахимов В. З. Особенности структурных превращений соединений железа в глинистых материалах различного химико-минералогического состава // Материаловедение. 2002. № 12. С. 43–46.

21. Абдрахимова Е. С., Вдовина Е. В., Абдрахимов В. З. Исследование структурных превращений железа при различных температурах обжига кирпича из бейделлитовой глины и продукта сгорания базальтовой шихты методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии // Башкирский хим. журн. 2007. Т. 14, № 2. С. 96–99.

22. Зубехин А. П., Яценко Н. Д., Верёвкин К. А. Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав железа и цвет керамического кирпича // Строительные материалы. 2011. № 8. С. 8–11.

23. Пащенко А. А. Физическая химия силикатов. Киев: Высшая школа, 1977. 383 с.

24. Куколев Г. В. Химия кремния и физхимия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 250 с.

25. Абдрахимов В. З. Исследование железосодержащего традиционного природного и техногенного сырья на спекание керамических материалов. Влияние ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на образование низкотемпературного муллита. Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет. 2009. 427 с.

References

1. Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Strukturnye prevrashcheniia soedinenii zheleza v glinistykh materialakh po dannym messbauerovskoi spektroskopii [Structural transformations of iron compounds in argillaceous materials according Mössbauer spectroscopy]. *Zhurn. fiz. khimii*. [Rus. J. Phys. Chem. (A)], 2006, vol. 80, no 7, pp. 1227–1232. (In Russian)
2. Suleimenov T. S. Fiziko-khimicheskie protsessy strukturoobrazovaniia v stroitel'nykh materialakh iz mineral'nykh otkhodov promyshlennosti [Physico-chemical processes of structure formation of building materials from mineral waste industry]. Moscow, Manuscript Publ., 1996. 284 p. (In Russian)
3. Malyshev T. V. Effekt messbauera v geokhimii i kosmokhimii [Mössbauer effect in geochemistry and cosmochemistry]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 1980, no 11, pp. 10–11. (In Russian)
4. *Diagrammy sostoiianiia dvoinykh sistem na osnove zheleza* [State diagrams of binary systems based on iron]. Moscow, Metallurgy Publ., 1985. 184 p. (In Russian)
5. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Klassifikatsiia otkhodov toplivno-energeticheskogo kompleksa s uchetom khimicheskogo sostava, tekhnologicheskikh svoistv i po funktsional'noi prinadlezhnosti v proizvodstve keramicheskikh materialov [The classification of waste fuel and energy complex with account of the chemical composition, technological properties and functional accessories in the production of ceramic materials]. *Ekologicheskie sistemy i pribory* [Environmental systems and devices]. 2016, no 6, pp. 43–58. (In Russian)
6. *Spravochnik inzhenera po okhrane okruzhaiushchei sredy (ekologa)* [The engineer's Handbook for the protection of the environment (environmentalist)]. Moscow, Infra-engineering Publ., 2005. 864 p. (In Russian)
7. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S., Abdrakhimova I. D. Issledovanie teploprovodnosti legkovesnykh materialov iz otkhodov toplivno-energeticheskoi promyshlennosti bez primeneniia prirodnnykh traditsionnykh materialov [Investigation of the thermal conductivity of lightweight materials from the E. S. waste energy industry without the use of traditional natural materials]. *Ugol'* [Coal], 2016, no 4, pp. 72–75. (In Russian)
8. Bespalova K. V. Otsenka ekologicheskogo sostoiianiia, regional'noe normirovanie i plata za zagriaznenie vodnykh ob'ektov [Assessment of the ecological state, regional rationing and charges for pollution of water objects]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ekonomicheskogo universiteta. Spetsial'nyi vypusk* [Vestnik of Samara state economic University. Special edition], 2014, pp. 66–73. (In Russian)
9. Saybulatov S. J., Suleimenov S. T., Ralko A. V. *Zolokeramicheskie stenovye materialy* [Raw meal zolokeramicheskikh wall materials], Alma-Ata, Nauka Publ., 1982. 292 p. (In Russian)
10. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Ekologicheskie, teoreticheskie i prakticheskie aspekty ispol'zovaniia kal'tsiisoderzhashchego shlaka ot vyplavki ferrosplavov i mezhsfantsevoi gliny v proizvodstve keramicheskikh materialov [Environmental, theoretical and practical aspects of the use of the calcium slag from the smelting of ferro-alloys and inter-shale clay in manufacture of ceramic materials]. *Ekologicheskie sistemy i pribory* [Environmental systems and devices], 2013, no 7, pp. 15–24. (In Russian)
11. Abdrakhimov V. Z. *Proizvodstvo keramicheskikh izdelii na osnove otkhodov energetiki i tsvetnoi metallurgii* [Production of ceramic products based on waste energy and nonferrous metallurgy]. Ust-Kamenogorsk, East-Kazakhstan state technical University Publ., 1997. 289 p. (In Russian)
12. Volodin V., Panchuk V. V., Semenov V. G. Povyshenie razresheniia i kachestva spektrov v metode iadernogo gamma-rezonansa [Improving the resolution and quality of spectra in the method of nuclear gamma

resonance]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2009, iss. 3, pp. 150–153. (In Russian)

13. Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Vliianie otkhodov ugleobogashcheniia na poristost' teploizoliatsionnykh materialov na osnove mezhslantsevoi gliny [The impact of waste coal on the porosity of thermal insulating materials on the basis of inter-shale clay] *Tekhnika i tekhnologiia silikatov* [Equipment and technology of silicates], 2016, no 1, pp. 24–30. (In Russian)

14. Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Ispol'zovanie otkhodov ugleobogashcheniia v proizvodstve teploizoliatsionnykh materialov [Using waste coal in the production of insulating materials]. *Khimiia tverdogo topliva* [Solid fuel Chemistry], 2012, no 2, pp. 67–73. (In Russian)

15. Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. K voprosu ob ekonomicheskoi i ekologicheskoi tselesoobraznosti ispol'zovaniia otkhodov ugleobogashcheniia uglistykh argillitov v proizvodstve teploizoliatsionnykh materialov na osnove mezhslantsevoi gliny [To the question of economic and environmental feasibility of using waste coal carbonaceous mudstone in the production of insulating materials on the basis of inter-shale clay]. *Ekologicheskie sistemy i pribory* [Ecological systems and devices], 2014, no 1, pp. 35–42. (In Russian)

16. Abdrakhimov V. Z., Khasaev G. R., Abdrakhimova E. S., Larionov A. I., Vlasov G. A., Balanovsky A. V. *Keramicheskaiia kompozitsiia dlia izgotovleniia kirpicha* [Ceramic composition for the manufacture of bricks]. Patent No. 2555973 EN C1 C04B 33/135. Samara state University of Economics, 2015. (In Russian)

17. Yatsenko N. D., Verevkin K. A., Zubekhin A. P. Issledovaniia metodom IaGR-spektroskopii fazovogo i kristallokhimicheskogo sostoiianiia oksidov zheleza v keramicheskom kirpiche [Study by MOSSBAUER spectroscopy of the phase and crystal-chemical state of iron oxides in ceramic brick]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2010, no 6, pp. 13–15. (In Russian)

18. Yatsenko N. D., Yatsenko E. A., Sakaluk S. G. Fazovyi sostav i svoistva stroitel'noi keramiki v zavisimosti ot soderzhaniia karbonata kal'tsiia i oksidov zheleza [Phase composition and properties of building ceramics in dependence on the content of calcium carbonate and oxides of iron]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2016, no 9, pp. 7–10. (In Russian)

19. Litvinov V. S., Karakashev S. D., Ovchinnikov V. V. *Iadernaia gamma-rezonansnaia spektroskopiia spлавov* [Nuclear gamma-resonance spectroscopy of alloys]. Moscow, Metallurgy Publ., 1982. 284 p. (In Russian)

20. Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov A. V., Abdrakhimov V. Z. Osobennosti strukturnykh prevrashchenii soedinenii zheleza v glinistykh materialakh razlichnogo khimiko-mineralogicheskogo sostava [Features of structural transformations of iron compounds in argillaceous materials of different chemical and mineralogical composition]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2002, no 12, pp. 43–46. (In Russian)

21. Abdrakhimova E. S., Vdovina E. V., Abdrakhimov V. Z. Issledovanie strukturnykh prevrashchenii zheleza pri razlichnykh temperaturakh obzhiga kirpicha iz beidellitovoi gliny i produkta sgoraniia bazal'tovoi shikhty metodom iadernoi gamma-rezonansnoi spektroskopii [Study of the structural transformations of iron at different temperatures firing of bricks from clay beidellite and combustion product of basalt charge by the method of nuclear gamma-resonance spectroscopy]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2007, vol. 14, no 2, pp. 96–99. (In Russian)

22. Zubechin A. P., Yatsenko N. D., Verevkin K. A. Vliianie oksislitel'no-vosstanovitel'nykh uslovii obzhiga na fazovyi sostav zheleza i tsvet keramicheskogo kirpicha [The influence of oxidation-reduction conditions of the calcination on the phase composition of iron and color of ceramic brick]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2011, no 8, pp. 8–11. (In Russian)

23. Pashchenko A. A. *Fizicheskaiia khimiia silikatov* [Physical chemistry of silicates]. Kiev, Higher school Publ., 1977. 383 p. (In Russian)

24. Kukolev G. V. *Khimiia kremniia i fizkhimiia silikatov* [Chemistry of silicon and physical chemistry of silicates]. Moscow, Higher school, 1966. 250 p. (In Russian)

25. Abdrakhimov V. Z. Issledovanie zhelezosoderzhashchego traditsionnogo prirodnogo i tekhnogennogo syr'ia na spekanie keramicheskikh materialov. Vliianie ionov Fe^{2+} i Fe^{3+} na obrazovanie nizkotemperaturnogo mullita [Study of iron-containing traditional natural and technogenic raw materials on the sintering of ceramic materials. The influence of ions of Fe^{2+} and Fe^{3+} on the formation of low-temperature mullite]. Samara, Samara state University of architecture and construction Publ., 2009. 427 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2016 г.

Контактная информация

Абдрахимов Владимир Закирович — доктор технических наук, профессор; e-mail: 3375892@mail.ru

Абдрахимова Елена Сергеевна — кандидат технических наук, доцент; e-mail: 3375892@mail.ru

Abdrakhimov Vladimir Zakirovich — Doctor of Engineering Sciences, Professor;
e-mail: 3375892@mail.ru

Abdrakhimova Elena Sergeevna — PhD, Associate Professor; e-mail: 3375892@mail.ru